

PAT-NO: JP02000030740A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000030740 A

TITLE: LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: January 28, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIGA, TORU	N/A
AOKI, YOSHIFUMI	N/A
TAKECHI, KENSUKE	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC	N/A

APPL-NO: JP10200672

APPL-DATE: July 15, 1998

INT-CL (IPC): H01M010/40, C07D317/38 , C09K021/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery with high battery characteristics, especially high charge/discharge cycle characteristics, high fire resistance, and capable of producing at low cost.

SOLUTION: This lithium secondary battery consists of a positive electrode capable of absorbing/releasing lithium, a negative electrode using a graphite base carbon material as a negative active material, and an organic electrolyte prepared by dissolving a lithium salt in an organic solvent, and the organic solvent contains 15-50 vol.% ethylene carbonate based on 100 vol.% of the total volume, and also contains 0.5-2.5 vol.% phosphazene compound.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2000-187493

DERWENT-WEEK: 200031

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lithium secondary battery for motor vehicles contains an organic electrolyte which contains predetermined amount of ethylene carbonate and phosphazene

PATENT-ASSIGNEE: TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK[TOYW]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0200672 (July 15, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>2000030740</u> A	January 28, 2000	N/A	008	H01M 010/40

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000030740A	N/A	1998JP-0200672	July 15, 1998

INT-CL (IPC): C07D317/38, C09K021/12, H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000030740A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A lithium secondary battery consists of anode which carries out occlusion and release of lithium ion, cathode which contains graphite group carbon material as active material and an organic electrolyte in which lithium salt is dissolved. 100 volume percent of organic electrolyte contains 15-50 vol.% of ethylene carbonate and 0.5-2.5 vol.% of phosphazene.

USE - For motor vehicles.

ADVANTAGE - The lithium secondary battery has excellent charging and discharging cycle characteristic and flame retardancy.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LITHIUM SECONDARY BATTERY MOTOR VEHICLE CONTAIN ORGANIC ELECTROLYTIC CONTAIN PREDETERMINED AMOUNT ETHYLENE CARBONATE PHOSPHAZENE

DERWENT-CLASS: A85 E11 L03 X16

CPI-CODES: A12-E06; E07-A04; E31-K07; L03-E01C; L03-H05;

EPI-CODES: X16-B01F;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0000

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; Q9999 Q7341 Q7330 ; Q9999 Q9212*R ; Q9999 Q9289 Q9212
; B9999 B4239

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-058615

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-139002

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to what can be used for the dc-battery of an automobile in detail about the lithium secondary battery with which the graphite system carbon material is used for the negative-electrode active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the lithium secondary battery with which the graphite system carbon material is used for the negative-electrode active material has high output voltage and a big discharge capacity, it is put in practical use in the field of electronic equipment, such as a portable personal computer, and a cellular phone, a video camera, and has come to spread widely. It is required for the electrolytic solution of such a lithium secondary battery that the chemical stability and electrochemical stability over that a dielectric constant is high and an electrode are high, that viscosity is low so that migration of a lithium ion may not be barred, that safety should be high in a list, etc., and, generally the organic electrolytic solution which comes to dissolve lithium salt in an organic solvent is used for it.

[0003] About a dielectric constant being high, it is preferentially taken into consideration from being concerned with the fundamentality ability of a cell, and what uses high dielectric constant solvents, such as ethylene carbonate (EC), as a principal component is conventionally used for the organic solvent of the organic electrolytic solution widely. Especially, in order to make viscosity of a solvent low, many things in which hypoviscosity solvents, such as diethyl carbonate (DEC), were included as the 2nd component are used for such the organic electrolytic solution. Such the organic electrolytic solution can be used for all of a cell that used the graphite system carbon material or the non-graphite system carbon material for the negative-electrode active material. In the cell which used the reactant high graphite system carbon material for the negative-electrode active material especially, it is known that it is very effective in obtaining the cell engine performance EC was excellent and excelled [engine performance] in chemical stability and electrochemical stability to the electrode.

[0004] It is desirable to use a graphite system carbon material for the negative electrode of the lithium secondary battery which can be carried in an automobile from the goodness of electrical-potential-difference surface smoothness or the high current engine performance. It is necessary to offer the cheap electrolytic solution stably to such a graphite system carbon material. Furthermore, when it is going to use a lithium secondary battery for an automobile, the cell excellent in incombustibility or fire retardancy is called for from a viewpoint of safety. However, in the lithium secondary battery with which the organic electrolytic solution which uses EC as a principal component was used, fear of ignition is in the organic electrolytic solution. Especially, since the flash point of hypoviscosity solvents, such as DEC, is near the room temperature, there is fear of ignition with the organic electrolytic solution.

[0005] It considers as the approach of carrying out flameproofing of such the organic electrolytic solution, and the approach using inorganic solvents, such as the approach (JP,10-50343,A and JP,10-12272,A) of introducing a fluorine atom into the organic electrolytic solution and a phosphazene

compound (JP,6-13108,A and reference Journal of Electrochemical society, 143 volumes, 209 pages, 1996) which has -PN-association, is proposed. However, it is necessary to perform complicated composition for introducing a fluorine atom into an organic solvent, and there is a problem that cost becomes high in it, by the former approach. Moreover, by the latter approach, when a phosphazene compound was used, there was description of the purport which can apply a graphite system carbon material to JP,6-13108,A also in the cell used as a negative-electrode active material, but as a result of this invention persons' retesting according to description of the operation gestalt, while the graphite system carbon material and the phosphazene compound reacted at the time of charge and discharge and repeated charge and discharge, it turned out that charge-and-discharge effectiveness falls.

[0006] As mentioned above, there was nothing having the outstanding charge-and-discharge cycle property, fire retardancy, and all the cheap things in the conventional lithium secondary battery.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned actual condition, and it excels in a cell property especially a charge-and-discharge cycle property, and fire retardancy, and let it be a technical problem to offer the lithium secondary battery which can be manufactured cheaply.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons examined the solvent component which uses a graphite system carbon material for the electrolytic solution in the lithium secondary battery used for the negative-electrode active material so that they may solve the above-mentioned technical problem, and they studied the optimal presentation wholeheartedly about the organic electrolytic solution containing especially EC and a phosphazene compound. Consequently, the following thing was understood. In addition, the content of EC and a phosphazene compound is a value when making the whole quantity of the organic electrolytic solution into 100 volume %.

[0009] Cell property that the dielectric constant of the electrolytic solution is low and it is sufficient is not not only acquired as the content of EC is under 15 volume %, but a decomposition reaction becomes easy to occur between the negative-electrode active material of a graphite system carbon material, and the organic electrolytic solution. Therefore, while repeating charge and discharge, charge-and-discharge effectiveness will fall. Moreover, if the content of EC exceeds 50 volume %, EC will deposit at temperature lower than near -10 degree C, or the electrolytic solution itself will be frozen. Therefore, the charge-and-discharge effectiveness in a low-temperature region will fall.

[0010] The organic electrolytic solution which has sufficient fire retardancy on the other hand as the content of a phosphazene compound is under 0.5 volume % is not obtained. Moreover, if the content of a phosphazene compound exceeds 2.5 volume %, the decomposition reaction on the front face of a negative electrode will increase at the time of charge and discharge. Therefore, while repeating charge and discharge, charge-and-discharge effectiveness will fall greatly. In this way, this invention persons found out at last that the above-mentioned technical problem was solvable by using the organic electrolytic solution which contains EC within the limits of 15 - 50 volume %, and contains a phosphazene compound within the limits of 0.5 - 2.5 volume %. This invention is made based on such knowledge.

[0011] The lithium secondary battery of this invention a lithium ion Namely, occlusion and the positive electrode which can be emitted, In the lithium secondary battery which consists of a negative electrode with which the graphite system carbon material is used as a negative-electrode active material, and the organic electrolytic solution which comes to dissolve lithium salt in an organic solvent said organic electrolytic solution If the whole quantity is made into 100 volume %, it will be characterized by including ethylene carbonate within the limits of 15 - 50 volume %, and including a phosphazene compound within the limits of 0.5 - 2.5 volume %.

[0012] The lithium secondary battery of this invention is excellent in a cell property especially a charge-and-discharge cycle property, and fire retardancy, and can be manufactured cheaply. The reason is considered as follows. Since the content of EC contained in the organic electrolytic solution is limited within the limits of 15 - 50 volume %, a dielectric constant high enough is obtained in the organic

electrolytic solution, and the decomposition reaction between a negative-electrode active material and the organic electrolytic solution cannot occur easily, either. The charge-and-discharge effectiveness which was furthermore excellent also in the low-temperature region is acquired.

[0013] On the other hand, since the content of a phosphazene compound is limited within the limits of 0.5 - 2.5 volume %, sufficient fire retardancy is acquired in the organic electrolytic solution, and the decomposition reaction on the front face of a negative electrode at the time of charge and discharge is not increased. Moreover, it is guessed that reactivity with the graphite system carbon material is controlled, without losing whenever [high fire retardancy / which a phosphazene compound has when the solvation by EC of a phosphazene compound arises].

[0014] Since what is necessary is just not to need a complicated synthetic approach etc. but to only mix with other components, in order to include a phosphazene compound in the organic electrolytic solution within the limits of 0.5 - 2.5 volume %, it can be made to contain very easily. So, the organic electrolytic solution used for this invention can be prepared very cheaply.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The lithium secondary battery of this invention consists of fundamentally a positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution that intervenes among those electrodes, and a battery case which holds these. Especially about the electrode structure (laminated structure), it is not limited, respectively, and can consider as well-known electrode structure. For example, a positive electrode and a negative electrode make the plate-like separator same among them intervene using a plate-like electrode plate, and the thing which comes to carry out a laminating is mentioned. There are a coin mold cell, a square shape cell, etc. as cell which has this electrode structure. Moreover, the thing which a positive electrode and a negative electrode make a separator intervene among them, and comes to wind them in the shape of an approximate circle column using a band-like electrode plate is also mentioned.

[0016] Hereafter, it divides into each part article and the operation gestalt of the lithium secondary battery of this invention is explained. Although a lithium ion is not limited especially with the gestalt if positive electrodes are occlusion and the thing which can be emitted, and the thing of a well-known gestalt can be used for them, it is desirable to use the thing of the following gestalten. although it is not limited especially about the class of positive active material and well-known positive active material can be used -- LiCoO_2 , LiNiO_2 , and LiMn_2O_4 etc. -- it is desirable to use a lithium transition-metals multiple oxide. The extremely excellent cell property can be acquired by using such a lithium transition-metals multiple oxide as positive active material.

[0017] Moreover, it is desirable to use the electrode object with which the positive-active-material layer which uses positive active material as a principal component was uniformly formed on the front face of a suitable charge collector. Especially about the formation approach, it is not limited and can form by the well-known formation approach. On the other hand, although the lithium ion which the graphite system carbon material was used for the negative-electrode active material, and was emitted from the positive electrode is not limited especially with the gestalt if negative electrodes are occlusion and the thing which can be emitted, it is desirable to use the thing of the following gestalten.

[0018] About the class of negative-electrode active material, it is restricted to that in which graphite system carbon materials, such as a natural graphite and an artificial graphite, are contained. That with which non-graphite system carbon materials, such as hard carbon and heat treatment corks, are mixed by the graphite system carbon material may be used for such a negative-electrode active material. Moreover, what covered the front face of a graphite system carbon material with the amorphous carbon material may be used. The shape of a globular shape and scaphocerite and which fibrous graphite system carbon material can be used for the raw material of such a graphite system carbon material.

[0019] It is desirable to use the electrode object with which the negative-electrode active material layer which uses a negative-electrode active material as a principal component was uniformly formed on the front face of a suitable charge collector also about the negative electrode. Especially about the formation approach, it is not limited and can form by the well-known formation approach. When it comes to dissolve in an organic solvent and lithium salt makes the whole quantity 100 volume %, the organic

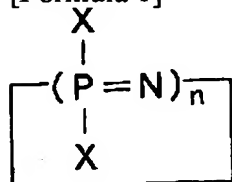
electrolytic solution by which this invention is characterized most contains EC within the limits of 15 - 50 volume %, and contains a phosphazene compound within the limits of 0.5 - 2.5 volume %. It is desirable to use the thing of the following gestalten for this organic electrolytic solution.

[0020] Especially lithium salt is not limited and can use well-known lithium salt, such as LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃ SO₃, and lithium trifluoromethane sulfone imide. The organic electrolytic solution containing two or more sorts of these lithium salt may be used. On the other hand, although there are an annular thing and a chain-like thing in a phosphazene compound, it has set to the lithium secondary battery of this invention, and a gap may be used.

[0021] When using the former phosphazene compound, it is desirable to use the phosphazene compound of the annular trimer shown in a chemical formula 1 or an annular tetramer (3 n = 4).

[0022]

[Formula 1]

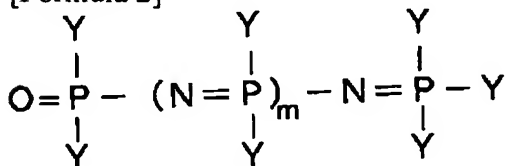


[0023] Although there is an alkoxy group in the side chain X of P atom, since it is easy to decompose at the time of charge and discharge, in a with a carbon numbers of five or more thing, the alkoxy group of carbon numbers 1-4 is desirable. As an alkoxy group of such carbon numbers 1-4, a methoxy group, an ethoxy radical, a pro BOKISHI radical, an isopropanal BOKISHI radical, a butoxy radical, the SEC-butoxy radical, a tert-butoxy radical, etc. are specifically mentioned. Moreover, that by which a part of alkoxy group was fluorinated can also be used. On the other hand, although chlorine, a bromine, etc. are considered as a side chain of P atom, since it is easy to decompose reduction potential low, it is not desirable.

[0024] When using the latter phosphazene compound, it is desirable to use the phosphazene compound of the shape of a chain shown in a chemical formula 2.

[0025]

[Formula 2]



[0026] The side chain Y of P atom can be made the same as X of a chemical formula 1. However, since it becomes difficult to dissolve this phosphazene compound in the electrolytic solution as the repeat number of unit m in a chemical formula 2 is five or more, five or less thing is desirable. Although especially the remaining solvent components of EC in the organic electrolytic solution and a phosphazene compound are not limited by the class, it is desirable to include DEC which is a low viscosity solvent, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, dimethoxymethane, 2-methyl hydronalium furan, etc. The organic electrolytic solution containing two or more sorts of these organic solvents may be used.

[0027] Moreover, high dielectric constant solvents, such as a sulfolane, a gamma butyrolactone, and propylene carbonate, can also be included. The thing containing two or more sorts of these organic solvents may be used. Especially about a battery case, it is not limited with the gestalt and a well-known thing can be used.

[0028] Although it is not necessary to make those separators not necessarily intervene in the lithium secondary battery of this invention if spacing between a positive electrode and a negative electrode is maintainable, in what carries out the laminating of the electrode plate, the laminating of those electrode

plates can be made easy by making a separator intervene. Moreover, if the thing of the fine porosity made from polyethylene or polypropylene is used for a separator, the shutdown function of a current is obtained and the safety of a cell can be raised.

[0029]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

(Example 1) In this example, the organic electrolytic solution which contains annular hexa ethoxy tricyclophosphazene (HETCPN) as a phosphazene compound was prepared as follows. It was made to react, making THF hexachloro tricyclophosphazene (product made from FURUKA) and sodium ethylate (Wako Pure Chem make) flow back in a tetrahydrofuran (THF), and HETCPN was compounded.

[0030] In this way, compounded HETCPN, and EC, DEC and LiPF₆ (product made from the Toyama pharmaceutical industry) were mixed at a predetermined rate, respectively, and nine kinds of organic electrolytic solutions with which the contents of EC and HETCPN differ as shown in Table 1 were prepared. In addition, the concentration of LiPF₆ is one mol/l., and the content of DEC of these nine kinds of organic electrolytic solution [each] is 50 volume %. These organic electrolytic solutions were made into samples 11-19.

Nine separators made from polyethylene with 25 micrometers [in [fire-resistant sex-test] die length of 120mm and thickness] and a width of face of 8mm (the Tonen Chemical make, name-of-article SETERA) were prepared. After carrying out the vacuum drying of these separators at 50 degrees C and fully removing moisture, each separator was immersed in nine kinds of above-mentioned organic electrolytic solutions (samples 1-9), and the organic electrolytic solution was infiltrated into each. then, these separators were taken out in atmospheric air, respectively, the end was fixed, and it lit with a match after ***** wooden clogs. The weight after fully washing the separator which remained after fire went out and drying it by dimethoxyethane was measured. The measurement result is collectively shown in Table 1. In this fire-resistant sex test, it can be said that the thing 8.5mg or more excels [amount / of residual separators] in fire retardancy.

[Charge-and-discharge cycle property] Using nine kinds of above-mentioned organic electrolytic solutions (samples 11-19), as it was the following, the lithium secondary battery was produced. In addition, by the following explanation, the "section" shall mean a weight ratio.

[0031] The 18.5 sections and carbon black (Tokai Carbon make) were prepared for the lithium manganese multiple oxide (made in Honjo Chemical), it prepared the eight sections and 72 sections (Wako Pure Chem make) of N-methyl pyrrolidones at a time for the 1.5 sections and polyvinylidene fluoride (PVDF) (product made from KUREHA chemistry) powder, these were fully mixed, and the slurry for positive electrodes was obtained. This slurry for positive electrodes was applied on aluminum foil with a thickness of 20 micrometers, and the positive-electrode ingredient was obtained.

[0032] On the other hand, it prepared the 95 sections and the 5 section of PVDF(s) at a time for the artificial graphite (MCMB) (product made from the Osaka Gas chemistry), these were dissolved in the N-methyl pyrrolidone 100 section, and the slurry for negative electrodes was obtained. This slurry for negative electrodes was applied on copper foil, and it obtained into the negative-electrode ingredient. Next, it pierced a disc-like positive-electrode plate with a diameter of 17mm and nine negative-electrode plates at a time from the above-mentioned positive-electrode ingredient and the negative-electrode ingredient, respectively. The separator made from polyethylene was put among these disc-like electrode plates, respectively. Nine kinds of above-mentioned organic electrolytic solutions (samples 11-19) were infiltrated into each separator, respectively, and nine kinds of lithium secondary batteries were produced.

[0033] About each lithium secondary battery, it is 1 mA/cm². After charging to 4.2V by constant current, charge was further continued with the constant voltage of 4.2V. In this way, it is each cell which charge completed 0.5 mA/cm² It discharged by constant current and an early discharge capacity and the discharge capacity after 10 cycles were measured, respectively. The discharge capacity after 10 cycles of each cell is collectively shown in Table 1. In addition, the discharge capacity in the early stages of each cell was 39 - 72 mAh/g. Moreover, in this charge and discharge test, it can be said that that whose discharge capacity after 10 cycles is 45 or more mAh/g is excellent in a charge-and-discharge cycle

property.

[0034]

[Table 1]

試料 番号	EC (体積%)	HETCPN (体積%)	放電容量 (mAh/g)	残存セバレータ量 (mg)
1 1	5 0	0	6 1	7. 6
1 2	4 9. 9	0. 1	6 0	8. 2
1 3	4 9. 5	0. 5	5 8	9. 8
1 4	4 9. 0	1. 0	5 7	1 2. 2
1 5	4 7. 5	2. 5	5 4	1 2. 7
1 6	4 6. 0	4. 0	4 2	1 3. 5
1 7	4 3. 7	6. 3	3 4	1 3. 1
1 8	3 7. 5	1 2. 5	1 7	1 4. 3
1 9	2 5. 0	2 5. 0	1 8	1 4. 8

Table 1 shows that the lithium secondary battery using the organic electrolytic solution of samples 13-15 is excellent in a charge-and-discharge cycle property and fire-resistant both. When the whole quantity of the organic electrolytic solution is made into 100 volume %, each organic electrolytic solution of these lithium secondary batteries contains EC within the limits of 15 - 50 volume %, and contains a phosphazene compound (HETCPN) within the limits of 0.5 - 2.5 volume %.

(Example 1 of a comparison) HETCPN and DEC which were compounded like the example 1 were made into the volume ratio, it mixed by 1:1, and the organic solvent was obtained. The organic electrolytic solution whose content of DEC the concentration of LiPF₆ is one mol/l., and is 50 volume % was prepared like the example 1 using this organic solvent.

[0035] In this way, about the prepared organic electrolytic solution, the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 2. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using this organic electrolytic solution, and the charge and discharge test was performed. The discharge capacity in 10 cycle eye is collectively shown in Table 2. In addition, the discharge capacity in the first stage was 32 mAh/g.

[0036] Table 2 shows that it is inferior to a charge-and-discharge cycle property, although the lithium secondary battery of this example of a comparison shows high fire retardancy.

[0037]

[Table 2]

	放電容量 (mAh/g)	残存セバレータ量 (mg)
比較例 1	8. 1	1 5. 4
比較例 2	1. 6	1 6. 4
比較例 3	5 6	3. 5
比較例 4	0. 3	1 3. 5
比較例 5	1 0	1 3. 4

(Example 2) In this example, the same organic electrolytic solution as the organic electrolytic solution of

an example 1 was prepared as follows except having used annular hexa (trifluoroethoxy) tricyclophosphazene (HFETCPN) instead of HETCPN as a phosphazene compound.

[0038] Trifluoro ethanol (Wako Pure Chem) and sodium hydride (Wako Pure Chem) were made to react, and sodium trifluoro ethoxide was obtained. This sodium trifluoro ethoxide and hexachloro tricyclophosphazene (product made from FURUKA) were made to react in THF, flowing back THF, and HFETCPN was compounded. In this way, compounded HFETCPN, and EC, DEC and LiPF₆ (product made from the Toyama pharmaceutical industry) were mixed at a predetermined rate, respectively, and eight kinds of organic electrolytic solutions with which the contents of EC and HFETCPN differ as shown in Table 3 were prepared. In addition, the concentration of LiPF₆ is one mol/l., and the content of DEC of these eight kinds of organic electrolytic solution [each] is 50 volume %. These organic electrolytic solutions were made into samples 21-28.

[0039] In this way, about each prepared organic electrolytic solution (samples 21-28), the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 3. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using each [these] organic electrolytic solution, respectively, and the charge and discharge test was similarly performed about each cell. The discharge capacity in 10 cycle eye of each cell is collectively shown in Table 3. In addition, the discharge capacity in the early stages of each cell was 33 - 72 mAh/g.

[0040]

[Table 3]

試料 番号	EC (体積%)	HFETCPN (体積%)	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
21	50	0	60	7.5
22	49.5	0.5	57	8.6
23	49.0	1.0	51	9.6
24	48.5	1.5	48	12.7
25	47.5	2.5	38	12.9
26	45.0	5.0	14	15.1
27	37.5	12.5	10	14.8
28	25.0	25.0	8.5	16.2

Table 3 shows that each lithium secondary battery using each organic electrolytic solution of samples 22-25 is excellent in a charge-and-discharge cycle property and fire-resistant both. When the whole quantity of the organic electrolytic solution is made into 100 volume %, each organic electrolytic solution of these lithium secondary batteries contains EC within the limits of 15 - 50 volume %, and contains a phosphazene compound (HFETCPN) within the limits of 0.5 - 2.5 volume %.

(Example 2 of a comparison) HFETCPN compounded like the example 2 and DEC were made into the volume ratio, it mixed by 1:1, and the organic solvent was obtained. The organic electrolytic solution whose content of DEC the concentration of LiPF₆ is one mol/l., and is 50 volume % was prepared like the example 1 using this organic solvent.

[0041] In this way, about the prepared organic electrolytic solution, the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 2. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using this organic electrolytic solution, and the charge and discharge test was performed. The discharge capacity in 10 cycle eye is collectively shown in Table 2. In addition, the discharge capacity in the first stage was 25 mAh/g.

[0042] Table 2 shows that it is inferior to a charge-and-discharge cycle property, although the lithium secondary battery of this example of a comparison shows high fire retardancy.

(Example 3 of a comparison) In this example of a comparison, EC and DEC were made into the volume ratio, it mixed by 1:1, and the organic solvent was obtained. LiBF₄ was dissolved in this organic solvent by 1. in one mol /, and the organic electrolytic solution was prepared.

[0043] In this way, about the prepared organic electrolytic solution, the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 2. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using this organic electrolytic solution, and the charge and discharge test was performed. The discharge capacity in 10 cycle eye is collectively shown in Table 2. In addition, the discharge capacity in the first stage was 73 mAh/g.

[0044] Table 2 showed that the fire retardancy was inferior, although the lithium secondary battery of this example of a comparison had the outstanding charge-and-discharge cycle property.

(Example 3) In this example, the same organic electrolytic solution as the organic electrolytic solution of an example 1 was prepared as follows as a phosphazene compound except having used chain-like dibutoxy phosphonyl phospho RIMIKKUTORIBUDOKISHIDO (BPPTB) instead of HETCPN.

[0045] The ammonium sulfate (Wako Pure Chem make) and the phosphorus pentachloride (Wako Pure Chem make) were made to react in the tetrachloroethane (Wako Pure Chem) heated by 134 degrees C, and chloro phosphonyl HOSUHORIMIKKU trichloride (CPPTC) was obtained. This CPPTC and sodium butoxide (Nakarai Chemical make) were made to react in THF, flowing back THF, and BPPTB was compounded.

[0046] In this way, compounded BPPTB, and EC, DEC and LiBF₄ (product made from the Toyama pharmaceutical industry) were mixed at a predetermined rate, respectively, and six kinds of organic electrolytic solutions with which the contents of EC and BPPTB differ as shown in Table 4 were prepared. In addition, the concentration of LiPF₆ is one mol/l., and the content of DEC of these six kinds of organic electrolytic solution [each] is 70 volume %. These organic electrolytic solutions were made into samples 31-36.

[0047] In this way, about each prepared organic electrolytic solution (samples 31-36), the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 4. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using each [these] organic electrolytic solution, respectively, and the charge and discharge test was similarly performed about each cell. The discharge capacity in 10 cycle eye of each cell is collectively shown in Table 4. In addition, the discharge capacity in the early stages of each cell was 45 - 74 mAh/g.

[0048]

[Table 4]

試料 番号	EC (体積%)	BPPTB (体積%)	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
3 1	3 0	0	5 4	4. 1
3 2	2 9. 9	0. 1	5 0	5. 2
3 3	2 9. 5	0. 5	4 6	8. 8
3 4	2 9. 0	1. 0	4 2	1 2. 4
3 5	2 7. 5	2. 5	4 0	1 2. 1
3 6	2 5. 0	5. 0	2 5	1 3. 1

Table 4 shows that each lithium secondary battery using each organic electrolytic solution of samples 33-35 is excellent in a cycle property and fire-resistant both. When the whole quantity is made into 100 volume %, the organic electrolytic solution of these lithium secondary batteries contains EC within the limits of 15 - 50 volume %, and contains a phosphazene compound (BPPTB) within the limits of 0.5 - 2.5 volume %.

(Example 4 of a comparison) EC, DEC, and LiBF₄ (product made from the Toyama pharmaceutical industry) were mixed with CPPTC (that by which chlorine was permuted) obtained in the example 3 at a predetermined rate, respectively, and the organic electrolytic solution whose content of CPPTC the content of EC is 25 volume %, and is five volume % was prepared. In addition, the concentration of LiBF₄ is one mol/l., and the content of DEC of this organic electrolytic solution is 70 volume %.

[0049] In this way, about the prepared organic electrolytic solution, the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 2. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using this organic electrolytic solution, and the same charge and discharge test was performed. The discharge capacity in 10 cycle eye is collectively shown in Table 2. In addition, the discharge capacity in the first stage was 49 mAh/g.

[0050] Table 2 shows that it is considerably inferior to a cycle property, although the lithium secondary battery of this example of a comparison shows high fire retardancy.

(Example 5 of a comparison) Except that the content of CPPTC was 0.1%, the same organic electrolytic solution as the example 4 of a comparison was prepared.

[0051] In this way, about the prepared organic electrolytic solution, the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 2. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using this organic electrolytic solution, and the same charge and discharge test was performed. The discharge capacity in 10 cycle eye is collectively shown in Table 2. In addition, the discharge capacity in the first stage was 63 mAh/g.

[0052] Table 2 shows that it is considerably inferior to a cycle property, although the lithium secondary battery of this example of a comparison shows high fire retardancy.

(Example 4) As a phosphazene compound, the same organic electrolytic solution as the organic electrolytic solution of an example 3 was prepared like the example 3 except having used G tert-butoxy phosphonyl phospho RIMIKKUJI (tert-butoxide) instead of BPPTB. In addition, the content of tert-butoxide was made into 0.5 volume % in this example.

[0053] In this way, about the prepared organic electrolytic solution, the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 5. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using this organic electrolytic solution, and the same charge and discharge test was performed. The discharge capacity in 10 cycle eye is collectively shown in Table 5. In addition, the discharge capacity in the first stage was 60 mAh/g.

[0054]

[Table 5]

	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
実施例 4	44	12.7

Table 5 shows that the lithium secondary battery using this organic electrolytic solution is excellent in a charge-and-discharge cycle property and fire-resistant both.

(Example 5) As a phosphazene compound, the same organic electrolytic solution as the organic electrolytic solution of an example 1 was prepared as follows except having used chain-like poly HOSUHONI trick ethoxide (PPPET) instead of HETCPN.

[0055] The thermal polymerization of the hexachloro tricyclophosphazene (product made from FURUKA) was carried out using ammonium persulfate as a catalyst. After melting the obtained polymer with benzene and filtering an insoluble resultant, sodium ethylate (Wako Pure Chem) was added and heated to the filtrate (benzene solution), and PPPET was compounded. In this way, compounded PPPET, and EC, DEC and LiBF₄ (product made from the Toyama pharmaceutical industry) were mixed at a predetermined rate, respectively, and five kinds of organic electrolytic solutions with which the

contents of EC and BPPTB differ as shown in Table 4 were prepared. In addition, the concentration of LiPF₆ is one mol/l., and the content of DEC of these five kinds of organic electrolytic solution [each] is 70 volume %. These organic electrolytic solutions were made into samples 51-55.

[0056] In this way, about each prepared organic electrolytic solution (samples 51-55), the fire-resistant sex test was performed like the example 1. The result is shown in Table 6. Moreover, the lithium secondary battery was produced like the example 1 using each [these] organic electrolytic solution, respectively, and the charge and discharge test was similarly performed about each cell. The discharge capacity in 10 cycle eye is collectively shown in Table 6. In addition, the discharge capacity in the early stages of each cell was 35 - 75 mAh/g.

[0057]

[Table 6]

試料 番号	EC (体積%)	PPPET (体積%)	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
51	30	0	54	4.1
52	29.5	0.5	48	10.4
53	27.5	2.5	47	13.5
54	25.0	5.0	32	14.1
55	22.5	7.5	15	14.2

Table 6 shows that each lithium secondary battery using each organic electrolytic solution of samples 51-55 is excellent in a cycle property and fire-resistant both. When that whole quantity is made into 100 volume %, the organic electrolytic solution of this lithium secondary battery contains EC within the limits of 15 - 50 volume %, and contains a phosphazene compound (PPPET) within the limits of 0.5 - 2.5 volume %.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the lithium secondary battery characterized by constituting a lithium ion from occlusion, a positive electrode which can be emitted, a negative electrode with which the graphite system carbon material is used for the negative-electrode active material, and the organic electrolytic solution which comes to dissolve lithium salt in an organic solvent, including ethylene carbonate within the limits of 15 - 50 volume % when this organic electrolytic solution makes the whole quantity 100 volume %, and including a phosphazene compound within the limits of 0.5 - 2.5 volume %.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-30740

(P2000-30740A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 4 H 0 2 8
C 0 7 D 317/38		C 0 7 D 317/38	5 H 0 2 9
C 0 9 K 21/12		C 0 9 K 21/12	

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-200672
(22) 出願日 平成10年7月15日 (1998.7.15)

(71) 出願人 000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1
(72) 発明者 志賀 亨
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 青木 良文
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(74) 代理人 100081776
弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池特性、特に充放電サイクル特性および難燃性に優れ、かつ安価に製造することのできるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極と、黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられている負極と、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなる有機電解液とから構成され、該有機電解液は、その全量を100体積%とすると、エチレンカーボネートを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極と、黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられている負極と、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなる有機電解液とから構成され、該有機電解液は、その全量を100体積%とすると、エチレンカーボネートを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられているリチウム二次電池に関し、詳しくは自動車のバッテリーに利用することができるものに関する。

【0002】

【従来の技術】黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられているリチウム二次電池は、高い出力電圧と大きな放電容量を有するため、携帯用パソコンや携帯電話、ビデオカメラなどの電子機器の分野で実用化され、広く普及するに至っている。このようなリチウム二次電池の電解液には、誘電率が高いこと、電極に対する化学的安定性および電気化学的安定性が高いこと、リチウムイオンの移動を妨げないように粘度が低いこと、並びに安全性が高いことなどが要求され、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなる有機電解液が一般的に用いられている。

【0003】誘電率が高いことについては、電池の基本性能に関わることから優先的に考慮され、従来より、有機電解液の有機溶媒には、エチレンカーボネート（EC）などの高誘電率溶媒を主成分とするものが広く用いられている。特に、このような有機電解液には、溶媒の粘度を低くするためにジエチルカーボネート（DEC）などの低粘度溶媒を第2成分として含ませたものが多く用いられている。このような有機電解液は、黒鉛系炭素材料または非黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いた電池のいずれにも使用できる。特に、反応性の高い黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いた電池においては、ECが電極に対して化学的安定性および電気化学的安定性に優れ、優れた電池性能を得るのに極めて有効であることが知られている。

【0004】自動車に搭載可能なリチウム二次電池の負極には、電圧平坦性や大電流性能の良さから黒鉛系炭素材料を用いることが望ましい。このような黒鉛系炭素材料に対して安定で、かつ安価な電解液を提供する必要がある。さらに、リチウム二次電池を自動車に利用しようとする場合、安全性の観点から、不燃性または難燃性に優れた電池が求められる。しかしながら、ECを主成分とする有機電解液が用いられたリチウム二次電池においては、有機電解液に引火の恐れがある。中でも、DECなどの低粘度溶媒の引火点が室温の近傍にあることか

ら、有機電解液により引火の恐れがある。

【0005】このような有機電解液を難燃化する方法として、有機電解液にフッ素原子を導入する方法（特開平10-50343号公報および特開平10-12272号公報）や、-PN-結合を有するホスファゼン化合物（特開平6-13108号公報および文献Journal of Electrochemical society、143巻、209ページ、1996年）などの無機溶媒を用いる方法が提案されている。しかしながら、前者の方法では、有機溶媒にフッ素原子を導入するには複雑な合成を行う必要があり、コストが高くなるという問題がある。また、後者の方法では、ホスファゼン化合物を用いる場合、特開平6-13108号公報に、黒鉛系炭素材料を負極活物質として用いた電池においても適用できる旨の記述があるが、本発明者らがその実施形態の記述に従って追試を行った結果、黒鉛系炭素材料とホスファゼン化合物とが充放電時に反応するなどして、充放電を繰り返すうちに充放電効率が低下していくことがわかった。

【0006】以上のように、従来のリチウム二次電池には、優れた充放電サイクル特性、難燃性および安価であることの全てを合わせ持つものはなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、電池特性、特に充放電サイクル特性および難燃性に優れ、かつ安価に製造することのできるリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決する手段】本発明者らは上記課題を解決するべく、黒鉛系炭素材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池において、電解液に使用する溶媒成分を検討し、特にECとホスファゼン化合物とを含む有機電解液について、その最適な組成を鋭意研究した。その結果、次のことがわかった。なお、ECおよびホスファゼン化合物の含量は、有機電解液の全量を100体積%としたときの値である。

【0009】ECの含量が15体積%未満であると、電解液の誘電率が低くて十分な電池特性が得られないばかりでなく、黒鉛系炭素材料の負極活物質と有機電解液との間に分解反応が起こりやすくなる。そのため、充放電を繰り返すうちに充放電効率が低下してしまう。また、ECの含量が50体積%を超えると、-10℃付近より低い温度でECが析出したり、電解液そのものが凍結する。そのため、低温域での充放電効率が低下してしまう。

【0010】一方、ホスファゼン化合物の含量が0.5体積%未満であると、十分な難燃性を有する有機電解液が得られない。また、ホスファゼン化合物の含量が2.5体積%を超えると、充放電時に負極表面での分解反応が増大する。そのため、充放電を繰り返すうちに充放電

効率が大きく低下してしまう。こうして、本発明者らは、ECを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含む有機電解液を用いることにより、上記課題を解決できることをついに見出した。本発明はこのような知見に基づいてなされたものである。

【0011】すなわち、本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極と、負極活物質として黒鉛系炭素材料が用いられている負極と、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなる有機電解液とから構成されるリチウム二次電池において、前記有機電解液は、その全量を100体積%とすると、エチレンカーボネートを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含むことを特徴とする。

【0012】本発明のリチウム二次電池は、電池特性、特に充放電サイクル特性および難燃性に優れ、かつ安価に製造することができる。その理由については、次のように考えられる。有機電解液に含まれるECの含量が15～50体積%の範囲内に限定されているため、有機電解液において十分に高い誘電率が得られ、かつ負極活物質と有機電解液との間の分解反応も起こりにくい。さらに低温域においても優れた充放電効率を得られる。

【0013】一方、ホスファゼン化合物の含量が0.5～2.5体積%の範囲内に限定されているため、有機電解液において十分な難燃性が得られ、充放電時における負極表面での分解反応を増大させることもない。また、ホスファゼン化合物のECによる溶媒和が生じることにより、ホスファゼン化合物のもつ高い難燃度が失われることなく、その黒鉛系炭素材料との反応性が抑制されていると推察される。

【0014】有機電解液にホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含ませるには、複雑な合成方法などを必要とせず、他の成分と単に混合するだけでよい。極めて容易に含ませることができる。それゆえ、本発明に使用される有機電解液は極めて安価に調製することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、正極と、負極と、それらの電極の間に介在する電解液と、これらを収容する電槽とから基本的に構成される。その電極構造(積層構造)についてはそれぞれ特に限定されるものではなく、公知の電極構造とすることができる。例えば、正極および負極ともに平板状の電極板を用い、それらの間に同じく平板状のセパレータを介在させて積層してなるものが挙げられる。この電極構造を有する電池には、コイン型電池や、角型電池等がある。また、正極および負極ともに帯状の電極板を用い、それらの間にセパレータを介在させて略円柱状に巻回してなるものも挙げられる。

【0016】以下、各部品に分けて本発明のリチウム二次電池の実施形態を説明する。正極は、リチウムイオンを吸蔵・放出できるものであれば、その形態で特に限定されるものではなく、公知の形態のものをを用いることができるが、次のような形態のものをを用いることが好ましい。正極活物質の種類については特に限定されるものではなく、公知の正極活物質を用いることができるが、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。このようリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることにより、極めて優れた電池特性を得ることができる。

【0017】また、適当な集電体の表面上に、正極活物質を主成分とする正極活物質層が一様に形成された電極体を用いることが好ましい。その形成方法については、特に限定されるものではなく、公知の形成方法によって形成することができる。一方、負極は、黒鉛系炭素材料が負極活物質に用いられ、正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵・放出できるものであれば、その形態で特に限定されるものではないが、次のような形態のものをを用いることが好ましい。

【0018】負極活物質の種類については、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛系炭素材料が含まれているものに限られる。このような負極活物質には、ハードカーボンや熱処理コークスなどの非黒鉛系炭素材料が黒鉛系炭素材料に混合されているものを用いてもよい。また、黒鉛系炭素材料の表面を非晶質の炭素材料で被覆したものを用いてもよい。このような黒鉛系炭素材料の原料には、球状、りん片状、繊維状などの黒鉛系炭素材料を用いることができる。

【0019】負極についても、適当な集電体の表面上に、負極活物質を主成分とする負極活物質層が一様に形成された電極体を用いることが好ましい。その形成方法については、特に限定されるものではなく、公知の形成方法によって形成することができる。本発明を最も特徴づける有機電解液は、リチウム塩が有機溶媒に溶解されてなるものであり、その全量を100体積%とすると、ECを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物を0.5～2.5体積%の範囲内で含むものである。この有機電解液には、次のような形態のものをを用いることが好ましい。

【0020】リチウム塩は特に限定されるものではなく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミドなどの公知のリチウム塩を用いることができる。これらリチウム塩の複数種を含んでいる有機電解液を用いてもよい。一方、ホスファゼン化合物には環状のものと鎖状のものがあるが、本発明のリチウム二次電池においてはいずれを用いてもよい。

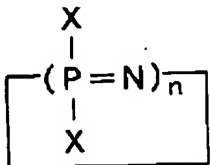
【0021】前者のホスファゼン化合物を用いる場合に

5

は、化学式1に示される環状3量体または環状4量体（ $n=3, 4$ ）のホスファゼン化合物を用いることが好ましい。

【0022】

【化1】

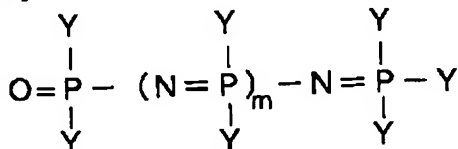


【0023】P原子の側鎖Xにはアルコキシ基があるが、炭素数5以上のものでは充放電時に分解しやすいため、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。このような炭素数1～4のアルコキシ基として、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、SEC-ブトキシ基およびtert-ブトキシ基などが挙げられる。また、アルコキシ基の一部がフッ素化されたものを用いることもできる。一方、P原子の側鎖として塩素や臭素なども考えられるが、還元電位が低く分解しやすいので好ましくない。

【0024】後者のホスファゼン化合物を用いる場合には、化学式2に示される鎖状のホスファゼン化合物を用いることが好ましい。

【0025】

【化2】



【0026】P原子の側鎖Yは化学式1のXと同じとすることができる。ただし、化学式2における繰り返し単位数mが5以上であると、このホスファゼン化合物を電解液に溶解させることが難しくなるため5以下のものが好ましい。有機電解液におけるECおよびホスファゼン化合物の残りの溶媒成分は、特にその種類で限定されるものではないが、低粘性溶媒であるDECや、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメトキシメタン、2-メチルヒドロフランなどを含ませることが好ましい。これらの有機溶媒の複数種を含んでいる有機電解液を用いてもよい。

【0027】また、スルホラン、ガンマブチロラクトン、プロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒を含ませることもできる。これら有機溶媒の複数種を含んでいるものを用いてもよい。電槽については、その形態で特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。

【0028】本発明のリチウム二次電池では、正極と負極との間の間隔を維持することができれば、必ずしもそ

6

れらのセパレータを介在させる必要はないが、電極板を積層するものにおいては、セパレータを介在させることによりそれらの電極板の積層を容易にすることができる。また、セパレータに、ポリエチレンやポリプロピレン製の微多孔質のものを用いれば、電流のシャットダウン機能が得られ、電池の安全性を高めることができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

- 10 （実施例1）本実施例では、ホスファゼン化合物として、環状のヘキサエトキシトリシクロホスファゼン（HETCPN）を含む有機電解液を次のようにして調製した。ヘキサクロロトリシクロホスファゼン（フルカ製）とナトリウムエチラート（和光純薬製）とをテトラヒドロフラン（THF）中で、THFを還流させながら反応させてHETCPNを合成した。

【0030】こうして合成されたHETCPN、EC、DECおよびLiPF₆（富山薬品工業製）をそれぞれ所定の割合で混合して、表1に示すようにECとHETCPNの含量が異なる有機電解液を9種類調製した。なお、これら9種類の有機電解液はいずれも、LiPF₆の濃度が1モル/リットルであり、かつDECの含量が50体積%である。これらの有機電解液を試料11～19とした。

【難燃性試験】長さ120mm、厚さ25μm、幅8mmのポリエチレン製セパレータ（東燃化学製、品名セテラ）を9枚用意した。これらのセパレータを50℃にて真空乾燥して十分に水分を除いた後、各セパレータを上述の9種類の有機電解液（試料1～9）に浸漬して、それぞれに有機電解液を含浸させた。続いて、これらのセパレータをそれぞれ大気中に取り出して、一端を固定してぶら下げた後、マッチにより着火した。火が消えた後、残存したセパレータをジメトキシエタンで十分に洗浄し、乾燥させた後の重量を計測した。その計測結果を表1に併せて示す。本難燃性試験においては、残存セパレータ量が8.5mg以上のものが難燃性に優れていると言える。

【充放電サイクル特性】上述の9種類の有機電解液（試料11～19）を用いて、以下のようにしてリチウム二次電池を作製した。なお、以下の説明では、「部」は重量比を意味するものとする。

【0031】リチウムマンガン複合酸化物（本荘ケミカル製）を18.5部、カーボンブラック（東海カーボン製）を1.5部、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）（クレハ化学製）粉末を8部、N-メチルピロリドン（和光純薬製）を72部づつ用意し、これらを十分に混合して正極用スラリーを得た。この正極用スラリーを厚さ20μmのアルミ箔上に塗布して正極材料を得た。

【0032】一方、人造黒鉛（MCMB）（大阪ガス化学製）を95部、PVDFを5部づつ用意し、これらを

N-メチルピロリドン100部に溶解させて負極用スラリーを得た。この負極用スラリーを銅箔上に塗布して負極材料に得た。次に、上述の正極材料と負極材料とから、直径17mmの円盤状の正極板および負極板をそれぞれ9枚づつ打ち抜いた。これらの円盤状の電極板の間にそれぞれポリエチレン製セパレータを挟み込んだ。各セパレータに上述の9種類の有機電解液(試料11~19)をそれぞれ含浸させて9種類のリチウム二次電池を作製した。

【0033】各リチウム二次電池について、1mA/c 10 m² の定電流で4.2Vまで充電した後、4.2Vの定*

*電圧のままさらに充電を続けた。こうして充電が完了した各電池を0.5mA/cm²の定電流で放電し、初期の放電容量と10サイクル後の放電容量をそれぞれ測定した。各電池の10サイクル後の放電容量を表1に併せて示す。なお、各電池の初期における放電容量は39~72mAh/gであった。また、本充放電試験においては、10サイクル後の放電容量が45mAh/g以上であるものが充放電サイクル特性に優れていると言える。

【0034】

【表1】

試料 番号	EC (体積%)	HETCPN (体積%)	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
11	50	0	61	7.6
12	49.9	0.1	60	8.2
13	49.5	0.5	58	9.8
14	49.0	1.0	57	12.2
15	47.5	2.5	54	12.7
16	46.0	4.0	42	13.5
17	43.7	6.3	34	13.1
18	37.5	12.5	17	14.3
19	25.0	25.0	18	14.8

表1より、試料13~15の有機電解液を用いたリチウム二次電池が、充放電サイクル特性および難燃性の両方に優れることがわかる。これらリチウム二次電池の有機電解液は、いずれも、有機電解液の全量を100体積%とすると、ECを15~50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物(HETCPN)を0.5~2.5体積%の範囲内で含むものである。

(比較例1)実施例1と同様にして合成したHETCPNとDECとを体積比にして1:1で混合して有機溶媒を得た。この有機溶媒を用い、実施例1と同様にして、LiPF₆の濃度が1モル/リットルであり、かつDECの含量が50体積%である有機電解液を調製した。

【0035】こうして調製された有機電解液について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表2に示す。また、この有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表2に併せて示す。なお、初期における放電容量は32mAh/gであった。

【0036】表2より、本比較例のリチウム二次電池は、高い難燃性を示すものの、充放電サイクル特性に劣ることがわかる。

【0037】

【表2】

	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
比較例1	8.1	15.4
比較例2	1.6	16.4
比較例3	5.6	3.5
比較例4	0.3	13.5
比較例5	1.0	13.4

(実施例2)本実施例では、ホスファゼン化合物として、HETCPNの代わりに環状のヘキサ(トリフルオロエトキシ)トリシクロホスファゼン(HFETCPN)を用いた以外は実施例1の有機電解液と同じ有機電解液を次のようにして調製した。

【0038】トリフルオロエタノール(和光純薬)と水素化ナトリウム(和光純薬)とを反応させてナトリウムトリフルオロエトキシドを得た。このナトリウムトリフルオロエトキシドとヘキサクロロトリシクロホスファゼン(フルカ製)とをTHF中で、THFを還流しながら反応させてHFETCPNを合成した。こうして合成されたHFETCPN、EC、DECおよびLiPF₆(富山薬品工業製)をそれぞれ所定の割合で混合し

※ 表3に示すようにECとHFETCPNの含量が異なる有機電解液を8種類調製した。なお、これら8種類

の有機電解液はいずれも、 LiPF_6 の濃度が1モル／リットルであり、かつDECの含量が50体積％である。これらの有機電解液を試料21～28とした。
 【0039】こうして調製された各有機電解液（試料21～28）について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表3に示す。また、これら各有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池をそ*

*それぞれ作製し、各電池について同様に充放電試験を行った。各電池の10サイクル目での放電容量を表3に併せて示す。なお、各電池の初期における放電容量は33～72mAh/gであった。

【0040】

【表3】

試料 番号	EC (体積％)	HFETCPN (体積％)	放電容量 (mAh/g)	残存セパレータ量 (mg)
21	50	0	60	7.5
22	49.5	0.5	57	8.6
23	49.0	1.0	51	9.6
24	48.5	1.5	48	12.7
25	47.5	2.5	38	12.9
26	45.0	5.0	14	15.1
27	37.5	12.5	10	14.8
28	25.0	25.0	8.5	16.2

表3より、試料22～25の各有機電解液を用いたリチウム二次電池は、いずれも、充放電サイクル特性および難燃性の両方に優れることがわかる。これらのリチウム二次電池の有機電解液は、いずれも、有機電解液の全量を100体積％とすると、ECを15～50体積％の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物（HFETCPN）を0.5～2.5体積％の範囲内で含むものである。

（比較例2）実施例2と同様にして合成したHFETCPNと、DECとを体積比にして1：1で混合して有機溶媒を得た。この有機溶媒を用い、実施例1と同様にして、 LiPF_6 の濃度が1モル／リットルであり、かつDECの含量が50体積％である有機電解液を調製した。

【0041】こうして調製された有機電解液について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表2に示す。また、この有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表2に併せて示す。なお、初期における放電容量は25mAh/gであつた。

【0042】表2より、本比較例のリチウム二次電池は、高い難燃性を示すものの、充放電サイクル特性に劣ることがわかる。

（比較例3）本比較例では、ECとDECとを体積比にして1：1で混合して有機溶媒を得た。この有機溶媒に LiBF_4 を1モル／リットルで溶解して有機電解液を調製した。

【0043】こうして調製された有機電解液について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を※50

※表2に示す。また、この有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表2に併せて示す。なお、初期における放電容量は73mAh/gであつた。

【0044】表2より、本比較例のリチウム二次電池は優れた充放電サイクル特性を有するものの、その難燃性は劣ることがわかった。

（実施例3）本実施例では、ホスファゼン化合物として、HETCPNの代わりに鎖状のジブトキシホスホニルホスホリミクトリブドキシド（BPPTB）を用いた以外は実施例1の有機電解液と同じ有機電解液を次のようにして調製した。

【0045】硫酸アンモニウム（和光純薬製）と五塩化リン（和光純薬製）とを134℃に加熱されたテトラクロロエタン（和光純薬）中で反応させてクロロホスホニルホスホリミクトリクロリド（CPPTC）を得た。このCPPTCとナトリウムブトキシド（半井化学製）とをTHF中で、THFを還流しながら反応させてBPPTBを合成した。

【0046】こうして合成されたBPPTB、EC、DECおよび LiBF_4 （富山薬品工業製）をそれぞれ所定の割合で混合して、表4に示すようにECとBPPTBの含量が異なる有機電解液を6種類調製した。なお、これら6種類の有機電解液はいずれも、 LiPF_6 の濃度が1モル／リットルであり、かつDECの含量が70体積％である。これらの有機電解液を試料31～36とした。

【0047】こうして調製された各有機電解液（試料31～36）について、実施例1と同様にして難燃性試験

を行った。その結果を表4に示す。また、これら各有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池をそれぞれ作製し、各電池について同様に充放電試験を行った。各電池の10サイクル目での放電容量を表4に併せ*

*で示す。なお、各電池の初期における放電容量は45～74mAh/gであった。

【0048】

【表4】

試料番号	EC (体積%)	BPPTB (体積%)	放電容量 (mAh/g)	残存セバレータ量 (mg)
31	30	0	54	4.1
32	29.9	0.1	50	5.2
33	29.5	0.5	46	8.8
34	29.0	1.0	42	12.4
35	27.5	2.5	40	12.1
36	25.0	5.0	25	13.1

表4より、試料33～35の各有機電解液を用いたリチウム二次電池は、いずれもサイクル特性および難燃性の両方に優れることがわかる。これらのリチウム二次電池の有機電解液は、その全量を100体積%とすると、ECを15～50体積%の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物(BPPTB)を0.5～2.5体積%の範囲内で含むものである。

(比較例4)実施例3で得たCPPTC(塩素が置換されたもの)と、EC、DECおよびLiBF₄(富山薬品工業製)をそれぞれ所定の割合で混合して、ECの含量が25体積%であり、かつCPPTCの含量が5体積%である有機電解液を調製した。なお、この有機電解液は、LiBF₄の濃度が1モル/リットルであり、かつDECの含量が70体積%である。

【0049】こうして調製された有機電解液について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表2に示す。また、この有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、同様の充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表2に併せて示す。なお、初期における放電容量は49mAh/gであった。

【0050】表2より、本比較例のリチウム二次電池は、高い難燃性を示すものの、サイクル特性にかなり劣ることがわかる。

(比較例5)CPPTCの含量が0.1%である以外は比較例4と同様の有機電解液を調製した。

【0051】こうして調製された有機電解液について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表2に示す。また、この有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、同様の充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表2に併せて示す。なお、初期における放電容量は63mAh/gであった。

【0052】表2より、本比較例のリチウム二次電池は、高い難燃性を示すものの、サイクル特性にかなり劣る

※ることがわかる。

(実施例4)ホスファゼン化合物として、BPPTBの代わりにジ-tert-ブトキシホスホニルホスホリミックジ(tert-ブトキシド)を用いた以外は実施例3の有機電解液と同じ有機電解液を実施例3と同様にして調製した。なお、本実施例では、tert-ブトキシドの含量を0.5体積%とした。

【0053】こうして調製された有機電解液について、実施例1と同様にして難燃性試験を行った。その結果を表5に示す。また、この有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池を作製し、同様の充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表5に併せて示す。なお、初期における放電容量は60mAh/gであった。

【0054】

【表5】

	放電容量 (mAh/g)	残存セバレータ量 (mg)
実施例4	44	12.7

表5より、この有機電解液を用いたリチウム二次電池は、充放電サイクル特性および難燃性の両方に優れることがわかる。

(実施例5)ホスファゼン化合物として、HETCPNの代わりに鎖状のポリホスホニトリックエトキシド(PPPET)を用いた以外は実施例1の有機電解液と同じ有機電解液を次のようにして調製した。

【0055】ヘキサクロロトリシクロホスファゼン(フルカ製)を、過硫酸アンモニウムを触媒として用いて熱重合させた。得られた重合体をベンゼンに溶かして不溶の反応生成物を濾過した後、その濾液(ベンゼン溶液)にナトリウムエチラート(和光純薬)を加えて加熱し、PPPETを合成した。こうして合成されたPPPET

T、EC、DECおよびLiBF₄（富山薬品工業製）をそれぞれ所定の割合で混合して、表4に示すようにECとPPETBの含量が異なる有機電解液を5種類調製した。なお、これら5種類の有機電解液はいずれも、LiPF₆の濃度が1モル/リットルであり、かつDECの含量が70体積％である。これらの有機電解液を試料51～55とした。

【0056】こうして調製された各有機電解液（試料51～55）について、実施例1と同様にして難燃性試験*

を行った。その結果を表6に示す。また、これら各有機電解液を用いて実施例1と同様にリチウム二次電池をそれぞれ作製し、各電池について同様に充放電試験を行った。10サイクル目での放電容量を表6に併せて示す。なお、各電池の初期における放電容量は35～75mAh/gであった。

【0057】

【表6】

試料 番号	EC (体積％)	PPET (体積％)	放電容量 (mAh/g)	残存セバレータ量 (mg)
51	30	0	54	4.1
52	29.5	0.5	48	10.4
53	27.5	2.5	47	13.5
54	25.0	5.0	32	14.1
55	22.5	7.5	15	14.2

表6より、試料51～55の各有機電解液を用いたリチウム二次電池は、いずれもサイクル特性および難燃性の両方に優れることがわかる。このリチウム二次電池の有機電解液は、その全量を100体積％とすると、ECを※

20※15～50体積％の範囲内で含み、かつホスファゼン化合物（PPET）を0.5～2.5体積％の範囲内で含むものである。

フロントページの続き

(72)発明者 武市 憲典
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4H028 AA38 BA05
5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AJ14 AK03
AL07 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ03 BJ14 DJ08
EJ11 HJ07